

Пьезоэлектрические текстуры на основе поливинилхлорида, наполненного дисперсным ЦТС-19

© А.П. Лучников, А.С. Сигов

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет),
Москва, Россия
E-mail: fisika@mail.ru

Исследованы свойства пьезоэлектрических текстурированных материалов, формируемых путем технологической обработки смеси компонентов дисперсного поливинилхлорида и сегнетоэлектрического порошка с применением внешнего механического сдвигового напряжения и электрического поля.

Работа выполнена при поддержке гранта аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 гг.)“, подраздел № 2.1.2, и гранта РФФИ № 07-02-12259-офи.

PACS: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 61.43.-j, 68.55.am

1. Введение

Композиционные диэлектрические материалы на основе полимерной матрицы поливинилхлорида (ПВХ), наполненной сегнетокерамическим порошком, используются в виде пьезоэлементов в датчиках неэлектрических величин гидроакустики, активных защитных покрытиях, а также в электростатических крепежных устройствах в приборостроении [1,2]. При изготовлении композиционных диэлектриков на основе ПВХ, наполненных порошком сегнетокерамики, возникает ряд неопределенностей в получении заданных физических свойств пьезоматериала из-за сложности управления физико-химическим процессом, протекающим в полимерной композиции при ее формировании.

2. Образцы и методы исследований

Полимерной матрицей композиционных пленок служил пастообразующий ПВХ, пластифицированный диоктилфталатом (ДОФ). В качестве активного наполнителя использовался высокодисперсный порошок (частицы $\sim 3-5 \mu\text{m}$) сегнетоэлектрической керамики ЦТС-19 при объемном наполнении до $\sim 60 \text{ vol.}\%$. Гомогенизированная смесь компонентов ПВХ и сегнетоэлектрического порошка в виде механоактивированной пасты формовалась в пленку (толщиной от 50 до 300 μm) путем механического прессования с отверждением при температуре гелеобразования 145–170°C. Формование образцов из пасты проводилось двумя способами: 1) прессованием при статическом давлении 1.0–5.0 МПа; 2) отверждением между двумя плоскопараллельными электродами при постоянном сдвиговом механическом напряжении между ними (дилатантный эффект) [3,4].

3. Результаты исследований и их обсуждение

Экспериментальные исследования показали, что формование пленок композитов из смеси механоактивиро-

ванных компонентов в условиях повышенного гидростатического давления повышает степень полимеризации сетки матрицы ПВХ с существенным увеличением длинных конформаций . . . ТТТ . . . молекулярных последовательностей. С увеличением доли пластификатора ДОФ количество длинных синдиотактических участков молекулярной цепи уменьшается, что приводит к увеличению общего числа элементов, способных поляризоваться в электрическом поле. При смешении компонентов механоактивацией создается активное состояние на поверхности дисперсных частиц наполнителя при их электризации, а также инициируются механохимические реакции в полимере с возникновением активных радикалов. Эти неравновесные заряженные молекулярные комплексы в электрическом поле порождают процессы ориентации и самоорганизации полимерных молекулярных цепей вокруг активных частиц наполнителя. При этом эффективный радиус дисперсных частиц в механоактивированной смеси существенно увеличивается за счет ориентированных и связанных с ними упорядоченных макромолекул полимера, что подобно увеличению кристалличности полимерной матрицы.

Установлено, что наполнитель ЦТС-19 понижает объемную электрическую проводимость полученных композиционных материалов за счет стерических эффектов и ловушек захвата на межфазных границах. Так, в образцах, полученных прессованием (первым методом), повышение концентрации наполнителя C_a до 50 vol.% понижает электрическую проводимость пленок композиционного материала в 8–10 раз при сильной пластификации ПВХ (ДОФ $\sim 50-60 \text{ wt.}\%$). Здесь при увеличении концентрации частиц ЦТС-19 в композите создаются препятствия для носителей заряда (катионов) в объеме полимера из-за уменьшения каналов проводимости между частицами, а также за счет их взаимодействия с ловушками заряда на поверхности частиц наполнителя.

На рис. 1 приведены графики зависимости ϵ композиционного материала на основе ПВХ, пластифицированного ДОФ 40 wt.%, от концентрации C_a порошка сегнетокерамики ЦТС-19. Образцы 1 и 2 выполнены

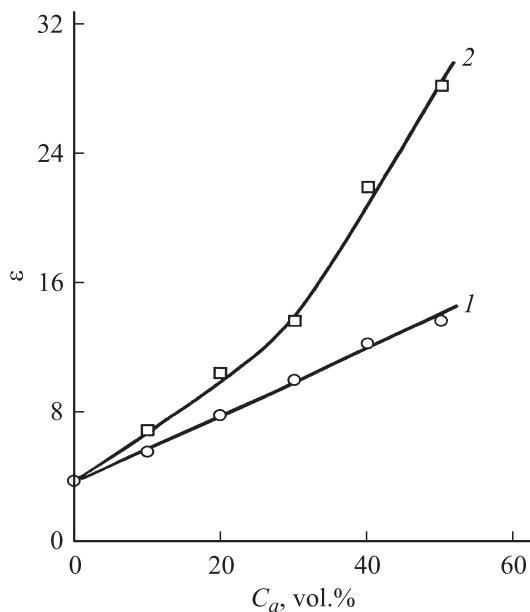


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости композиционного материала на основе пластифицированного ПВХ от концентрации C_a наполнителя дисперсной сегнетокерамики ЦТС-19. Образцы формировались согласно первому (1) и второму (2) технологическим методам.

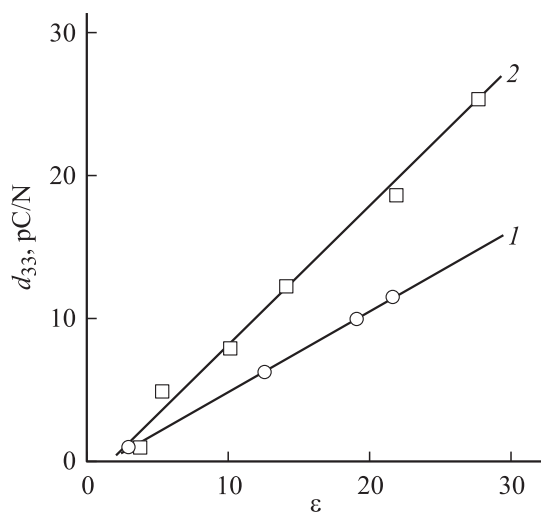


Рис. 2. Зависимости пьезокоэффициента d_{33} от величины диэлектрической проницаемости композиционного материала на основе пластифицированного ПВХ с наполнением дисперсной сегнетокерамикой ЦТС-19. Образцы формировались согласно первому (1) и второму (2) технологическим методам.

согласно первому и второму технологическим методам соответственно. Из рис. 1 видно, что обычное прессование полимеризующейся смеси компонентов приводит к линейному росту ϵ от концентрации наполнителя C_a . Однако при формовке пленки при механическом сдвиговом напряжении наблюдается значительная нелинейность зависимости (кривая 2 на рис. 1). В этом случае в объеме композита частицы наполнителя выстраивают-

ся преимущественно вдоль направления приложенного механического напряжения сдвига, создавая изотропную текстуру. Такая структура композиционного материала фиксируется полимеризацией надмолекулярной матрицы ПВХ [3,4]. Повышенная концентрация C_1 (более $\sim 45-50$ vol.%) наполнителя в полимерной матрице ПВХ приводит к структурированию системы композита, которое сопровождается уменьшением доли жидкой фазы, и увеличению контактных взаимодействий между частицами наполнителя. При приложении внешнего электрического поля к полимеризующейся композиции создается дополнительное ориентирующее действие на заряженные комплексы в смеси, что приводит к увеличению фиксированного поляризованного состояния в образце.

На рис. 2 приведены графики зависимости пьезокоэффициента d_{33} от величины ϵ композиционного диэлектрика на основе ПВХ, пластифицированного 40 wt.% ДОФ, полученные с помощью первого и второго технологических методов формирования материала (кривые 1 и 2). Из рис. 2 видно, что технологическая обработка с использованием дилатантного упрочнения приводит к повышению диэлектрических и пьезоэлектрических свойств композитов в 1.5–2.0 раза.

4. Заключение

При формировании пленки композиционного материала на основе смеси ПВХ и сегнетокерамического порошка использование механического сдвигового напряжения приводит к текстурированию структуры композита, что значительно повышает его диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики.

Список литературы

- [1] Л.Я. Голишникова, А.П. Лучников. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 6, 165 (1993).
- [2] А.П. Лучников. Конструкция из композиционных материалов **2**, 35 (2008).
- [3] А.И. Крашенинников, В.В. Корнеев, А.П. Лучников. Полимеры-2001. Материалы Междунар. НТК. МИРЭА, М. (2001). С. 33.
- [4] А.И. Крашенинников, В.А. Демин. Научные технологии **5**, 5 (2005).